

See English equivalent US 4,473,667

MANUFACTURE OF SILICONE ELASTOMER FOAM

Publication number: JP59012830

Publication date: 1984-01-23

Inventor: BURUUSU UIRIAMU SANZU

Applicant: DOW CORNING

Classification:

- International: *B29C44/00; B29B7/00; B29B15/00; B29C35/00;
B29C59/00; B29C67/20; C08J9/28; C08J9/30;
B29C44/00; B29B7/00; B29B15/00; B29C35/00;
B29C59/00; B29C67/20; C08J9/00; (IPC1-7):
B29D27/00; B29H7/00; B29H7/20; C08J9/00*

- European: C08J9/30

Application number: JP19830114143 19830624

Priority number(s): US19820391899 19820625

Also published as:



EP0097915 (A1)

US4473667 (A1)

ES8407417 (A)

EP0097915 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for JP59012830

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—12830

⑤ Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和59年(1984)1月23日
B 29 H 7/20		8117—4F	
C 08 J 9/00	C F H	7438—4F	発明の数 1
// B 29 D 27/00		8316—4F	審査請求 未請求
B 29 H 7/00		8117—4F	

(全 8 頁)

⑭ シリコンエラストマーフォームの製造法

州マルバーン・オーク・ヒル・
サークル10

⑯ 特 願 昭58—114143

⑰ 出 願 人 ダウ・コーニング・コーポレー
ション

⑱ 出 願 昭58(1983)6月24日

優先権主張 ⑲ 1982年6月25日 ⑳ 米国(US)
㉑ 391899アメリカ合衆国ミシガン州ミッ
ドランド(番地なし)㉒ 発 明 者 ブルース・ウィリアム・サンズ
アメリカ合衆国ペンシルバニア

㉓ 代 理 人 弁理士 浅村皓 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

シリコンエラストマーフォームの製造法

2. 特許請求の範囲

(I) 逐次的に、

(i) 平均分子量が10,000よりも大きく、9～11.5の範囲内のpHを有する水性エマルションの形態におけるアニオンの安定化されたヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン100重量部、コロイドシリカ少なくとも1重量部、有機錫化合物及び水からなるシリコンエマルションから安定な泡を機械的に発生させ、工程(ii)において水を除去するまで泡を安定にするのに十分なアニオン性又は非イオン性の界面活性剤及び増粘剤を加え、そして次に

(ii) 安定な泡から水を除去して硬化ずみのエラストマーフォームを形成する

ことを特徴とする、エラストマー生成物をもたらすのに適したシリコンエマルションを発泡させる方法。

る方法。

(2) エマルション中に空気を混入して安定な泡を機械的に発生させる、特許請求の範囲(i)の方法。

(3) 水を除去する前に工程(i)の安定な泡を基体又は型に移す、特許請求の範囲(i)の方法。

(4) 水の除去が安定な泡を加熱することからなる、特許請求の範囲(i)の方法。

(5) ポリジオルガノシロキサンが50,000よりも大きい平均分子量を有するポリジメチルシロキサンであり、コロイドシリカが10重量部をこえ、そして錫化合物が0.1～2重量部の量のジアルキル錫ジカルボキシレートである、特許請求の範囲(i)の方法。

(6) ポリジメチルシロキサンが200,000～700,000の平均分子量を有する、特許請求の範囲(5)の方法。

(7) 機械的攪拌機を用いて空気をエマルション中に混入することにより、安定な泡を機械的に発生させる、特許請求の範囲(6)の方法。

(8) 安定な泡を基体又は型に移し、そして熱風で

加熱して水を除去する、特許請求の範囲(7)の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、アニオンの安定化されたヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン、コロイドシリカ、有機錫化合物及び水からなる水性エマルジョンからシリコンエラストマーフォームを製造する方法に関する。

タラレー法 (Talalay process) として知られ、1938年12月13日に発行された米国特許第2,432,353号明細書に記載されているエラストマー性エマルジョンからフォームを製造する一つの方法は、天然ゴムラテックスに硬化剤を配合し、次いで過酸化水素と混合して発泡させる方法である。発泡している間に混合物をアルミニウム金型に注ぎこむ。金型が発泡混合物で満たされた後、 -30°C のブラインに金型を浸漬して型の内容物を凍結させる。次に金型を真空源につなぎ、発泡した凍結混合物を通して -2°C のアルカリ性塩化カルシウムブラインを供給することにより、混合物の非可逆的凝固を起こさせる。次に金型を

てから乾燥する。

上に述べた方法においては、ネオプレンラテックスの場合には内部ゲル化剤を用い、また天然ゴムラテックスの場合には外部ゲル化剤を用いて泡をゲル化してフォームを安定化しなくてはならない。良好なフォームを生成するためには、このゲル化工程を慎重に制御する必要がある。1970年1月20日発行された米国特許第3,491,033号明細書において、ダン (Dunn) はゲル化工程を含まない固体気泡物質の製造法について記載している。該方法は水性エマルジョンの形態で得られ、 300°F よりも低い温度で成膜性 (film forming) である任意のポリマーに適用できるとダン述べている。ダン、天然ゴムラテックス、ブタジエン-スチレンラテックス、及び熱可塑性ポリマー、例えばポリエチレン及び塩化ビニルのエマルジョンによるフォーム製造例を示している。ダンの方法は、濃潤フォームをゲル化し得ない発泡剤を水性分散液に加え、混合物から濃潤フォームを形成し、濃潤フォームを乾燥して固体気泡物質を得、

生蒸気加硫装置に移し、そこで 125°C に25分間加熱して天然ゴムを加硫する。加硫済みのフォーム製品を次に型から取出し、洗浄、遠心抽出及び乾燥処理を行う。タラレーは、機械的泡立て、化学的なガスの発生、又はガスもしくは蒸気の物理的放出といった任意の公知方法により、フォームの予備形成を行いうると教示している。

1962年にイー・アイ・デュポン・ド・ネーマース社 (E. I. DuPont De Nemours and Co. (Inc.)) によつて発行されたJ. C. カール (Carl) 著「ネオプレンラテックス」(Neoprene Latex) には、特定のネオプレンラテックスをフォームに変換する方法が記載されている。ラテックス充填剤、硬化剤、促進剤、及びフォーム安定化用界面活性剤を混合し、次に混合物の急速攪拌を行つて空気を混入して泡を生じさせる。なめらかなクリームに仕上がるまで泡を攪拌する。次にゲル化剤を加え、泡を金型に入れる。泡のゲル化によつて生成されたフォームは、通常水蒸気にさらして硬化させる。硬化が終わつた後、フォームを洗浄し

そしてポリマーの成膜温度にこの固体気泡物質を加熱することによつて実施される。ダンの方法は比較的大量の発泡剤を用いることにより、乾燥工程の過程でフォーム構造物がその気泡形状を保ちうるようにしている。本発明のエマルジョンは、フォームをゲル化せずに固体気泡物質に乾燥することはできないので、本発明はダンの教示する方法とは異なっている。

界面活性剤及び増粘剤を加えて泡を安定にしながらエマルジョンから安定な泡を機械的に発生させ、次にこの安定な泡から水を除去してシリコンエラストマーフォームを形成することによりシリコンエラストマーフォームが製造される。9～11.5の範囲内のpHを有するこのエマルジョンは、水性エマルジョンの形のアニオンの安定化されたヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン100重量部、コロイドシリカ少なくとも1重量部、有機錫化合物、及び水で構成される。

本発明の方法で製造されるシリコンエラストマーフォームは連続気泡フォームである。この方

法は簡単であり、安定な泡を生成し、その後でオープン中で加熱するか、又は室温で風乾するなどして水を系から除去するだけでよい。他のフォーム製造法で必要とされる凝固及び加硫工程を別に行う必要はない。本発明によつて製造されるシリコーンエラストマーフォームはすぐれた熱安定性を有する。本発明の方法は発泡剤を使用しないですむので、加工の過程で発生する有毒な蒸気又はガスの問題が起きない。

本発明は、(I)平均分子量が10,000よりも大きく、9~11.5の範囲内のpHを有する水性エマルションの形態におけるアニオンの安定化されたヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン100重量部、コロイドシリカ少なくとも1重量部、有機錫化合物、及び水からなるシリコーンエマルションから機械的に泡を発生させ、そして工程(II)で水が除去されるまで泡を安定化させるのに充分なアニオン性又は非イオン性界面活性剤及び増粘剤を加え、その後(III)安定な泡から水を除去して硬化ずみのエラストマーフォームを形成する

上記成分に増粘剤及び界面活性剤を加えることにより、発泡して安定な泡となる混合物が製造される。界面活性剤は、泡を機械的に発生させる過程で空気を内蔵するための潜在能力を発揮し、泡の内部にいちだんと均一で小形の気泡を生じさせるのに役立つ。増粘剤は、泡の粘度を調節し、泡が自立できる程度の剛性を有し、しかも泡を形成できないほどには粘稠とならないようにする。安定な泡は、水を除去する過程でエマルションを泡として維持するような性質を有する。このような組成を有するエマルションを用いることにより、硬化エラストマーフォームが得られる。

パッチ方式の混合操作においては、アニオンの安定化されたヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンを混合用容器に入れ、コロイドシリカを攪拌しながら加え、エマルションにした有機錫化合物を加え、そしてpHを所要の範囲に調節するのに充分なアミンを加える。次いで攪拌下に界面活性剤及び増粘剤を加える。界面活性剤及び増粘剤の量は、機械的に泡を発生させる過程で調

ことからなる、水を除去した際にエラストマー生成物をもたらすのに適したシリコーンエマルションの発泡方法に関する。

特定されたエマルションを用いる本発明の方法によれば、シリコーンエラストマーフォームをきわめて簡単に製造することができる。エマルションを発泡させて安定な泡となし、次にエマルションから水を除去してエラストマー性シリコーンフォームを得る。エマルションの組成は、第1工程で形成された安定な泡が、水を除去して硬化ずみのエラストマーフォームを形成するまでそのまま保たれるようにする。いつたん水が除去されると、もとの液体エマルションは乾燥した硬化ずみエラストマーフォームとなる。

本発明に用いられるエマルションは、水性エマルションの形態におけるアニオンの安定化されたヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン、コロイドシリカ及び有機錫化合物を含有する。本発明で規定するとおりに用いられるこれらの成分は、乾燥によつて硬化エラストマー物質となる。

節することができる。得られた泡は堅固な塊状物であつて、その形態を保持し、多数の微細に分布された気泡又は泡沫を含むものでなくてはならない。この時点における安定な泡は、日常見なれている泡立てクリーム又はひげそりフォームに似ているかも知れない。

安定な泡を機械的に発生させるには、開放容器内でエマルションを急速に攪拌すればよい。また、エマルションの容器中に空気を気泡導入し、又は押出し機のような密閉系内で攪拌しながらエマルションに空気を噴霧注入するような方法をとつてもよい。

エラストマーフォームを製造するのに本発明の方法で用いられるエマルションの組成は、脱水処理によつて安定な泡をエラストマーフォームに変換させることが可能である。他の成分又は工程をいつさい必要とせず、水を除去することによつて硬化ずみのエラストマーフォームを得ることができる。

安定な泡から水を除去して得られるエラストマ

フォームは完全に硬化されている。この工程は、安定な泡を加熱して水を蒸発させることによつて達成できる。例えば、安定な泡を熱風炉に入れて加熱することができる。また、安定な泡を室温で風乾することによつても硬化フォームを得ることができるが、オープン乾燥中安定である泡を作るよりも、風乾中絶えず安定を保つ泡を作ることは困難である。

本発明の方法で用いられるエマルションの組成は、水の除去が終わるまで安定な泡を生成しうるものでなくてはならない。泡の安定度は、とりわけて最終エマルションの粘度の関数である。エマルションの粘度は使用成分の関数である。本発明に用いられるアニオンの安定化されたヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンは、ポリマーの分子量が高く、従つて粘度が高いものでなくてはならない。また高固形分、例えばコロイドシリカ50重量%を含むコロイドシリカ分散液を用いることも良好な泡の生成に役立つ。エマルションにヒュームドシリカを加えることにより、泡

の固形分含有量を高め、粘度及び堅固性(firmness)を高くすることができる。遮薬土、微粉碎石英、アルカリ粘土、二酸化チタン、及び非酸性カーボンブラックのような付加的な半補強及び増量用充填剤を加えることができる。熱安定剤、圧縮硬化剤及び顔料のようなシリコンエラストマー用の普通の添加剤は、エマルションのpHが9~11.5の範囲内に保たれるように選ぶ。エマルション中に界面活性剤を用いて表面張力を下げ、泡沫の生成を促進する。また泡の堅固さ及び安定性は増粘剤の使用によつて改善される。水を除去する工程を前じて泡が安定化されるような量の増粘剤を泡の発生前又は発生中に添加する。増粘剤の好ましい量は、実施例に示すような簡単な実験によつて容易に求められる。

泡から水を除去すると、ある程度の容積収縮が生じる。実際の収縮量は、エマルションの固形分含有量、泡の安定度、及び脱水方法ならびに乾燥される泡の実際の形状及び寸法といったような変数に応じて変動する。泡は収縮して元の容積の

$1/3$ ほどに小さくなることもあるが、それでも有用な硬化シリコンエラストマーフォームが得られる。乾燥前の泡の寸法を決定するには、この収縮を考慮に入れておく。例えば、布基体に結合させた厚さ2mmの仕上りフォームが所望であれば、乾燥中の収縮を考えて、それよりも厚め、例えば6mmの厚さの泡を布の上にのせる。

本発明の方法に用いられるエマルションは水、アニオンの安定化されたヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン、有機錫化合物及びコロイドシリカからなり、そのpHは9~11.5の範囲内である。このようなエマルションは、1980年9月9日に発行されたジョンソン(Johnson)、サム(Sam)及びシュミット(Schmidt)の米国特許第4,221,688号明細書に記載されている。

ヒドロキシル基で末端封鎖されたポリジオルガノシロキサンは、乳化できて、かつ、エマルションから水を除去した後には得られる生成物に対してエラストマー性状を与えるシロキサンである。この種のヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロ

キサンは、少なくとも10,000の重量平均分子量(M_w)を有すべきである。例えば5,000~10,000といった比較的低い M_w 範囲を有するヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンからは強力なエラストマー生成物が得られない。分子量が高いほど破断点における引張り強度及び伸び率が改善され、 M_w が30,000よりも大きければ好ましい引張り強度及び伸び率が得られ、そして M_w が50,000よりも大であれば最善の引張り強度及び伸び率が得られる。重量平均分子量の最高限度は、乳化可能であつて、しかもエマルションから水を除去した後には得られる生成物にエラストマー性状が付与されるような最大分子量である。実際には、ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンは最高約1,000,000までの重量平均分子量を有しうるものと予想される。ヒドロキシル化ポリジオルガノシロキシンの好ましい M_w は200,000~700,000の範囲内である。エマルションから水を除去して得られるポリマーの粘度は25℃において約75ないし約4,000

パスカル・秒と広く変動するが、25℃において約1,000～3,000パスカル・秒の範囲内であるのが望ましい。

ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン¹の有機基は、1基当り7個未満の炭素原子を含む一価の炭化水素基、及び1基当り7個未満の炭素原子を含む2-(過フルオロアルキル)エチル基であつてよい。一価の炭化水素基の例にはメチル、エチル、プロピル、ブチル、イソプロピル、ペンチル、ヘキシル、ビニル、シクロヘキシル及びフェニルが含まれ、また2-(過フルオロアルキル)エチル基の例には3,3,3-トリフルオロプロピル及び2-(過フルオロブチル)エチルが含まれる。ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンに含まれる有機基の少なくとも50%はメチルであるのが望ましい。ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンは炭素原子1個当り2個の有機基を含む本質的には線状のポリマーであり、製造の過程で不純物として混在する微量のモノオルガノシロキサン及びトリオルガノシロ

キシ基を含んでいてもよい。好ましいヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンはヒドロキシル末端封鎖ポリジメチルシロキサンである。

最も好ましいヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンは、エマルション中におけるヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンの重合法を教示する、1966年12月27日付発行のフィンドレー(Findlay)らの米国特許第3,294,725号明細書に記載のアニオン性乳化重合法で製造されたシロキサンである。ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンの別の製造方法は、ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンとその製法とを教示する、1959年6月23日付発行のハイド(Hyde)らの米国特許第2,891,920号明細書に記載されている。これらの方法及び他の方法は当業界で公知である。エマルション中に用いられるヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンはアニオンの安定化されたポリシロキサンである。ここでいう「アニオンの安定化された」という言葉は、ヒドロ

キシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンがアニオン性の界面活性剤でエマルション中に安定化されていることを意味する。

アニオン性の界面活性剤は、界面活性スルホン酸とその塩とを開示する前掲の米国特許第3,294,725号明細書に記載されているような、ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンを形成する乳化重合に用いられる界面活性スルホン酸の塩であるのが望ましい。スルホン酸のアルカリ金属塩、特にナトリウム塩が好ましい。スルホン酸の例として、脂肪酸置換基を有するベンゼンスルホン酸、脂肪酸置換基を有するナフタレンスルホン酸、脂肪酸置換基を有するシリルアルキルスルホン酸及び脂肪酸置換基を有するジフェニルエーテルスルホン酸があげられる。

本発明のエマルションの有する利点の一つは、安定なエマルションを維持するのに必要な界面活性剤又は乳化剤の量が比較的少量ですむことである。アニオン性乳化剤の量はエマルションに対して2重量%よりも少なくてもすみ、この程度の量は、

ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンの乳化重合過程に用いられるスルホン酸の中和によつてまかなうことができる。他の乳化剤、例えばスルホリシノール酸のアルカリ金属塩、脂肪酸のスルホン化グリセリルエーテル、スルホン化された一価アルコールエステルの塩、オレイルメチルタウリドのナトリウム塩のようなアミノスルホン酸のアミド、ナトリウム α -ナフタレンモノスルホネートのようなスルホン化された芳香族炭化水素アルカリ塩、ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物、ならびにアンモニウムラウリルスルフェート、トリエタノールアミンラウリルスルフェート及びナトリウムラウリルエーテルスルフェートのような硫酸塩を用いることもできる。

特に必要ということではないが、アニオン性の乳化剤に加え、所望によつては非イオン性乳化剤を含ませることができる。この類の非イオン性乳化剤の例として、サポニン、脂肪酸とエチレノキシドとの縮合生成物、例えばテトラエチレノ

キシドのドデシルエーテル、エチレンオキシドとソルビタントリオレートとの縮合生成物、側鎖を有するフェノール系化合物とエチレンオキシドとの縮合生成物、例えばエチレンオキシドとイソドデシルフェノールとの縮合生成物、及びイミン誘導体、例えばエチレンイミン重合体があげられる。

コロイドシリカはエマルションの必須成分である。任意のコロイドシリカを用いることができる。これらのコロイドシリカは当業界において周知であり、市販されているものが多い。ヒュームドコロイドシリカ及び沈降コロイドシリカを含め任意のコロイドシリカを用いることができるが、好ましいコロイドシリカは水性媒質中に含まれた状態で得られるものである。水性媒質のコロイドシリカは通常安定化された形、例えばナトリウムイオン、アンモニア又はアルミニウムイオンによつて安定化された形で得られる。ナトリウムイオンで安定化された水性コロイドシリカが好ましく、その理由はpHを9~11.5の範囲内とするのに付加

的な成分を特に加えなくとも、ナトリウムイオンで安定化されたコロイドシリカを用いればpH条件に適うためである。ここでいう「コロイドシリカ」という用語は、粒子直径が0.0001~0.1 μ のシリカを指す。コロイドシリカの粒子直径は0.001~0.05 μ であるのが好ましい。ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンとコロイドシリカとの相対的な量は、例えばヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン各100重量部に対してコロイドシリカ1~150重量部のごとく広い範囲に亘つて変動しうる。本発明の方法においては、ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン各100重量部に対してコロイドシリカの量を10~50重量部とするのが望ましい。

シリコーンエマルションは連続した水の相を有し、該水相中にアニオンの安定化されたヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン及びコロイドシリカからなる相が分散している。このシリコーンエマルションが貯蔵安定性を有し、しか

もエマルションを貯蔵した後でもエラストマーに硬化できるためには、シリコーンエマルションのpHが9~11.5の範囲内でなくてはならない。最善の貯蔵安定性を有し、しかも貯蔵安定期間中の任意の時点において周囲条件下でエラストマーを形成しうるシリコーンエマルションは10.5~11.2の範囲内のpHを有するエマルションである。

ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン及びコロイドシリカを含むシリコーンエマルションを製造した直後に周囲条件下で水を蒸発させても、該エマルションから有用なエラストマー生成物は得られない。エマルションからエラストマーが形成できるためには、エージング期間が必要であるが、このエージングには例えば最長5ヶ月に及ぶほどの長い期間を要することもある。有機錫化合物、好ましくはジアルキル錫ジカルボキシレートを追加することにより、エージング期間を1~3日に短縮することができる。エージング期間がすぎた後ならば、周囲条件下において水を除去することによつてエラストマー生成物を得るこ

とができる。ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン各100重量部に対し、0.1~2重量部の量でジアルキル錫ジカルボキシレートを用いることができるが、約0.25~1.5重量部を用いるのが好ましい。ジアルキル錫ジカルボキシレートにはジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート及びジオクチル錫ジラウレートが含まれる。好ましいジアルキル錫ジカルボキシレートはジオクチル錫ジラウレートである。

有機アミンを添加することによつてエマルションの長期貯蔵安定性が改善されることを見いだした。所要の量が水に溶解するものであれば有機アミンは、炭素、水素及び窒素、それに酸素を含んでいてもよい第一、第二又は第三アミンであつてよい。これらの有機アミンには、ジエチルアミン、エチレンジアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、モルホリン、モノエタノールアミン、トリエチルアミン及びトリエタノールアミンが含まれる。好ましいアミンはジエチルアミンである。添加の過程でアニオンの安定化されたヒドロキシ

ル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンエマルションを破壊しないものである限り、有機アミンは溶剤なしで加えてもよいし、又は水性エマルションとして加えてもよい。従つて、水溶液としてアミンを加えるのが望ましい。

泡の粘度は堅固性を調節するために増粘剤を用い、それによつて水が除去されるまで泡がそのままの状態を維持するようにする。適当な増粘剤が市販されており、9~11.5の範囲内のpHにおいて安定であり、かつ、エマルションの増粘化に利用可能であることを念頭において選定する。有用な増粘剤をいくつかあげると、種々のセルロース誘導体、ポリアクリレート及びポリメタクリレートのアルカリ塩、カルボキシレートコポリマーのナトリウム及びアンモニウム塩ならびにコロイドクレールである。これらの増粘剤のほかには他の増粘剤を用いるが、エマルションの貯蔵安定性又は得られるエラストマーフォームの性状に悪い影響を与えないことを確認するための小規模実験を個々の増粘剤について行つた方がよい。

しうるからである。例えば極限温度において有用なクッション及び衣料断熱剤のように、極限温度及び長期エージング作用に耐えるエラストマー性状を有する連続気泡フォームが要求される用途に対して本シリコーンエラストマーフォームは有用である。

以下、本発明を詳しく説明する目的で実施例を記載するが、この実施例は前記特許請求の範囲の欄に適法に記載された本発明の範囲を限定するものと理解すべきでない。例中に記載の部はすべて重量による。

実施例

エマルション中に空気を機械的に混入して安定な泡を生成し、次に種々の方法で水を除去することによつて一連のフォームを製造した。

約35シロキサン単位のヒドロキシル末端封鎖ポリジメチルシロキサン液、ラウリル硫酸ナトリウム乳化剤及び水を均質化した後、ドデシルベンゼンスルホン酸触媒によつて重合させてヒドロキシル末端封鎖ポリジメチルシロキサンエマルショ

ン製造する方法は、シリコーンエラストマーフォームを製造するのに有用である。本方法によつて一般にフィブリル構造を有する連続気泡フォームが得られる。このものは、室温硬化性シリコーンエラストマーから製造された他のタイプのシリコーン連続気泡フォームよりも強力であるように思われる。本方法は、泡生成剤として空気及び水以外のものをいつさい使用しないですむので、このフォーム製造法では毒性又は汚染の問題が起きない。本発明の方法はいたつて簡単であるため、既存の装置を用いることができる。他の多くの方法で用いられるゲル化剤は、本発明の方法による泡のゲル化に必要でない。乾燥フォームは、エマルションから水を除くこと以外の成膜又は硬化工程を必要としない。

フォームの密度は、泡を発生させるときに導入される空気量によつて容易に調節される。基体上に予備形成又は敷設される安定な泡の量は容易に決定できる。例となれば、泡を安定な形態で発生させ、収縮を許容した最終的所望量において敷設

ンを製造した。このエマルションは約7.5のpH、約50重量%の固形分含有量を有し、エマルションから取出したヒドロキシル末端封鎖ポリジメチルシロキサンの粘度は25℃において約300パスカル・秒であつた。

上記のヒドロキシル末端封鎖ポリジメチルシロキサンエマルション200部、ナトリウムイオンで安定化された水中30重量%のコロイドシリカ分散液100部、50重量%のジオクチル錫ジラウレートを含む水性エマルション2部及びモルホリン0.5部を混合して補強されたエマルションを製造した。

ホバート(Hobart)ミキサー内でラウリル硫酸ナトリウム1gと前記の補強エマルション200gとを混合して泡を製造した。混合物はある程度発泡したが、粘度が低すぎたため、静置の間に泡が崩壊した。アクリル系の増粘剤を攪拌下に徐々に添加することによつて混合物は発泡したが、粘稠すぎて攪拌棒に付着し、内蔵した空気のほとんどが失われた。補強されたエマルションの追加量

125gを徐々に加えることにより、混合物は漸次発泡して固形分46重量%を含む安定な泡となった。

この安定な泡の一部を厚さ1.3mmのシートとしてポリテトラフルオロエチレンの表面にひろげのばしてから風乾した。同じようなシートを約80℃のオーブンに入れた。風乾シートは乾燥するまでに約24時間かかり、元の厚さの約 $\frac{1}{3}$ に収縮した。オープン乾燥シートは1時間で乾燥し、元の厚さの約 $\frac{2}{3}$ に収縮した。乾燥中に気泡は拡大した。乾燥フォームの密度は 310 kg/m^3 であった。

上記の泡の一部を8オンスのポリスチレン製フォームカップに入れた。このカップ入りの泡を3日間風乾したところ、泡の収縮が烈しく、気泡の変形が起きた。

安定な泡を製造することの重要性を示す比較試験を行つた。

約8のpHを有し、52重量%のポリマーを含み、そして10,000よりも大きい平均分子量を有す

るアニオンの安定化されたポリジメチルシロキサンエマルジョン200部、固形分15重量%のナトリウムで安定化したコロイドシリカ分散液100部、微細に分断された二酸化チタン20部、ジエチルアミン2部、及びジオクチル錫ジラウレート50重量%を含む水性エマルジョン1部からなるエマルジョンを製造した。このエマルジョン400gとラウリル硫酸ナトリウム2gとの混合物をキッチンエイド(Kitchen Aid)ミキサーで攪拌した。次いでアクリル系の増粘剤5gを攪拌添加し、2分間攪拌を続けてひげそり用フォームに似た白色の液状の泡を得た。この泡を分けて容器に入れてから、次の方法で乾燥した：

- A. オープンに入れて125℃に加熱する、
- B. オープンに入れて70℃に加熱する、及び
- C. 室温で貯蔵する。

オープンに入れた各試料は加熱するに従つて発泡し、その後硬化中又は硬化前に崩壊する。室温の試料は硬化中に崩壊する。

上記の比較試験と実施例とを比較すると、ポリ

ジメチルシロキサン各100部に対し、実施例では全界面活性剤4.4部、コロイドシリカ30部及び増粘剤2.8gを用いたことがわかる。比較試験では全界面活性剤2.4部、コロイドシリカ15部、二酸化チタン20部及び増粘剤1.25gが用いられた。このような配合の差によつて、比較試験に較べて実施例では堅固さにおいてまさる泡が得られたのである。実施例における堅固さのすぐれた泡をオープン中で加熱して乾燥したところ、硬化済みエラストマーフォームの製造に成功した。

代理人 浅 村 皓